

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 524 472**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

**N° 83 05156**

(21)

(54) Compositions de caoutchouc pour pneus.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 L 7/00; B 60 C 1/00; C 08 L 9/00, 25/04.

(22) Date de dépôt..... 29 mars 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 30 mars 1982, n° 49998/82.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 7-10-1983.

(71) Déposant : BRIDGESTONE TIRE CO., LTD. et JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD. — JP.

(72) Invention de : Toshio Ohmori et Mineo Yamamoto.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Phélip,  
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne des compositions de caoutchouc, utilisables dans des pneus, obtenues en ajoutant un polymère caoutchouteux à un polymère résineux ayant une température de transition vitreuse élevée (désignée ci-après par l'abréviation  $T_g$ ), et elle a trait plus particulièrement à une composition de caoutchouc appropriée pour être utilisée dans des pneus ayant des performances de conduite élevées, c'est-à-dire, une maniabilité et une stabilité considérablement améliorées pendant une course à grande vitesse.

Les caractéristiques requises jusqu'à maintenant pour les pneus d'automobiles sont la sécurité, le rendement économique, la tenue de route, et d'autres caractéristiques équivalentes. Récemment, les exigences de sécurité et de rendement économique sont devenues plus sévères et, de ce fait, on a aussi demandé aux matériaux pour pneus de satisfaire ces exigences. Comme caractéristiques concrètes demandées au caoutchouc en tant que matériau pour pneu, il y a la résistance élevée à la traction, l'effort à la traction élevé, la faible dépendance de l'effort à la traction par rapport à la température, la faible dépendance de la dureté par rapport à la température, la propriété d'adhérence, la résistance à l'usure, la faible accumulation de chaleur, la résistance au dérapage élevée, et autres performances analogues.

Avec le progrès du réseau des voies à grande vitesse, il est fortement demandé de développer des pneus améliorant considérablement la maniabilité, principalement basée sur une réponse à une conduite légère voulue dans le changement de chemin, permettant d'éviter des dangers sur une route droite ou courbe ou autre pendant la course à grande vitesse d'automobiles, et la stabilité telle, que les qualités de virage ou similaires.

Afin d'augmenter les performances de conduite du pneu, il est nécessaire d'augmenter non seulement la dureté (module d'élasticité) et la résistance à la rupture, particulièrement la dureté et la résistance à la rupture à températures élevées des compositions de caoutchouc particulièrement de la composition de caoutchouc de la bande de roulement, mais aussi ses

pertes par hystérésis. En particulier, l'augmentation de la dureté est importante dans l'amélioration de la maniabilité, alors que l'augmentation des pertes par hystérésis est importante dans l'amélioration de la stabilité, particulièrement l'amélioration des propriétés d'adhérence, telles que les propriétés de virage et autres propriétés similaires.

A cet égard, la composition de caoutchouc satisfait très difficilement à la fois, les augmentations de dureté et de résistance à la rupture, et la diminution des pertes par hystérésis par la technique de fabrication classique par exemple, la seule utilisation d'un caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène (dénommé ci-après SBR) ayant une teneur élevée en styrène lié donne un module d'élasticité insuffisant, en particulier à températures élevées. On ajoute donc un caoutchouc à base de copolymère séquencé de résine de styrène ou de butadiène-styrène à ce caoutchouc SBR, mais dans ce cas la dureté et le coefficient d'accumulation dynamique sont réduits en raison de l'accumulation de chaleur pendant la course à grande vitesse du pneu; la maniabilité du pneu devient mauvaise et la résistance à l'usure est largement détériorée, de sorte que ces moyens supplémentaires ne sont pas acceptés pour la fabrication des pneus ayant des caractéristiques de conduite élevées. En outre, on a généralement adopté un procédé pour augmenter la quantité de noir de carbone ajouté et un procédé pour augmenter la quantité de soufre ajouté. Cependant, le premier procédé provoque une réduction de la résistance à la rupture et une réduction remarquable de la maniabilité (production d'un roussissement à l'extrusion ou au laminage), alors que le dernier procédé réduit les pertes par hystérésis. En outre, les deux procédés dégradent la résistance à l'usure. Par conséquent, ces procédés ne sont pas acceptables aux fins de la présente invention.

La demanderesse a fait différentes études sur les matériaux à base de caoutchouc appropriés pour les pneus, ayant non seulement une résistance élevée à la traction, un effort à la traction élevé et une dureté élevée à la température ambiante, ainsi qu'une dureté élevée, une résistance élevée à la

traction et un module d'élasticité élevé aux températures élevées, mais également des pertes importantes par hystérésis et elle s'est rendu compte qu'une composition particulière à base de caoutchouc, contenant, comme ingrédient principal, un polymère résineux à température  $T_g$  élevée convient particulièrement comme matériau pour pneu ; cette composition fait l'objet de la présente invention.

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend 1 à 30% en poids d'un polymère résineux non cristallisable (I) dont la température  $T_g$  est au moins égale à  $110^{\circ}\text{C}$  et 70 à 99% en poids d'au moins un caoutchouc (II) choisi parmi les caoutchoucs à base de copolymères de butadiène-styrène ne contenant pas plus de 60% en poids de styrène lié, le caoutchouc naturel, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,2 d'au moins 50%, le caoutchouc butyle halogéné, le caoutchouc butyle et le caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis 1,4 d'au moins 90%.

Dans le polymère résineux non-cristallisable qui convient aux fins de l'invention la température  $T_g$  ne doit pas être inférieure à  $110^{\circ}\text{C}$ , alors que la limite supérieure de  $T_g$  n'est pas particulièrement critique, mais elle est d'environ  $250^{\circ}\text{C}$  en vue d'avoir une commodité utilisable. Car, quand on utilise un polymère résineux ayant une température  $T_g$  inférieure à  $110^{\circ}\text{C}$ , le module d'élasticité et la dureté élevés à la température ambiante sont satisfaits, mais le module d'élasticité, la dureté et la résistance à la traction à températures élevées ne sont pas particulièrement améliorés comparativement à la composition de caoutchouc ne contenant pas de polymère résineux. Ce polymère résineux peut être produit par des procédés de polymérisation quelconques, parmi lesquels le procédé de polymérisation par radicaux, utilisant un peroxyde organique comme initiateur est habituellement utilisé. En particulier, la polymérisation en émulsion est préférable quand le polymère résineux est mélangé avec du latex de caoutchouc à base de copolymère de butadiène-

styrène polymérisé en émulsion.

Le polymère résineux selon l'invention comprend des homopolymères obtenus à partir de monomères vinyliques aromatiques, tels que l' $\alpha$ -méthylstyrène, le styrène substitué sur le noyau, l' $\alpha$ -méthylstyrène substitué sur le noyau (par exemple, le groupe méthyle est préférable comme groupe de substitution sur le noyau) ou similaires. L'acrylonitrile, la vinylpyrrolidone, le vinylcarbazole et produits analogues, et les copolymères obtenus par polymérisation de deux monomères ou plus constituant les homopolymères ci-dessus ou par polymérisation d'au moins deux des monomères mentionnés ci-dessus et autres monomères. Parmi eux, les polymères résineux de type vinyle aromatique sont préférés aux fins de l'invention; des exemples typiques de ces polymères comprennent les homopolymères d' $\alpha$ -méthylstyrène, les copolymères de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, les homopolymères de styrène substitué sur le noyau, les homopolymères d' $\alpha$ -méthylstyrène substitué sur noyau, les copolymères de styrène substitué sur noyau styrène, les copolymères d' $\alpha$ -méthylstyrène substitué sur le noyau-styrène, et leurs copolymères contenant un monomère diène. Comme monomère diène, on peut mentionner le butadiène, l'isoprène, le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le norbornène d'éthylidène, l'hexadiène-1,4 et autres monomères semblables. Les polymères contenant un monomère diène comprennent, par exemple, le terpolymère de butadiène/styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, le terpolymère d'isoprène/styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, le copolymère d'isoprène et d' $\alpha$ -méthylstyrène<sup>et</sup> autres polymères équivalents. Dans le dernier cas, on ajoute au moins un monomère diène au polymère pour que sa température  $T_g$  ne soit pas inférieure à 110°C.

Parmi les polymères résineux de type vinyle aromatique, l'homopolymère d' $\alpha$ -méthylstyrène, le copolymère de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, le copolymère de butadiène/ $\alpha$ -méthylstyrène, le copolymère d'isoprène  $\alpha$ -méthylstyrène, le terpolymère de butadiène/styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène et le terpolymère d'isoprène/styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, qui ont chacun une température  $T_g$  au moins égale à 110°C, sont préférés pour obtenir un équilibre

entre la difficulté de disponibilité d'un monomère, la réactivité et la température  $T_g$  du polymère résultant.

Le caoutchouc (II) à utiliser dans l'invention est au moins un caoutchouc choisi parmi du caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène contenant au plus 60% en poids de styrène lié et produit par polymérisation en émulsion ou par polymérisation en solution en utilisant un catalyseur à base organique de métal alcalin, du caoutchouc naturel, du caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 au moins égale à 80% et obtenu par polymérisation en solution du butadiène en utilisant un catalyseur à base de métal de transition ou un catalyseur organique à base de métal alcalin, du caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,2 au moins égale à 50% et étant produit par polymérisation en solution du butadiène en utilisant un catalyseur organique à base de métal alcalin, du caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 au moins égale à 90% et étant produit par polymérisation en solution d'isoprène en utilisant un catalyseur à base de métal de transition ou un catalyseur organique à base de métal alcalin, du caoutchouc butyle halogéné et du caoutchouc butyle.

La quantité de caoutchouc (II) utilisée est de 70 à 99% en poids. Quand la quantité est inférieure à 70% en poids, la résistance à la traction, l'effort à la traction et la dureté à température élevée ne sont pas améliorés, alors que, lorsque la quantité dépasse 99% en poids, non seulement le module d'élasticité et la dureté à température ambiante mais aussi la résistance à la traction, le module d'élasticité et la dureté à température élevée ne sont pas améliorés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc utilisable dans des pneus comprend 1 à 30% en poids du polymère résineux non cristallisable (I) et 15 à 99% en poids du caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène (II), contenant plus de 30% en poids mais pas plus de 50% en poids de styrène lié, et elle contient en outre 0 à 84% en poids d'au moins un caoutchouc choisi à partir de caoutchouc à base de copolymère

de butadiène-styrène contenant au plus 30% en poids de styrène lié, le caoutchouc naturel, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,2 d'au moins 50%, le caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 d'au moins 90%, le caoutchouc butyle halogéné et le caoutchouc butyle, qui est particulièrement excellent par sa dureté élevée, son module d'élasticité élevé et ses grandes pertes par hystérésis et qui peut améliorer considérablement la stabilité au virage et la stabilité à grande vitesse du pneu.

Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la composition de caoutchouc utilisable dans des pneus comprend 1 à 30% en poids de polymère résineux non cristallisable (I) et 30 à 99% en poids de caoutchouc à base de copolymère de butadiène styrène (II) contenant 15 à 30% en poids de styrène lié, et elle contient en outre 0 à 69% en poids d'au moins un caoutchouc choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,2 d'au moins 50%, le caoutchouc butyle halogéné, le caoutchouc butyle et le caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 d'au moins 90%, qui améliore non seulement la stabilité au virage et la stabilité à grande vitesse du pneu mais également la résistance à l'usure, de sorte qu'elle est avantageuse pour des applications prenant sérieusement en compte la résistance à l'usure.

On peut ajouter d'une manière appropriée à la composition de caoutchouc utilisable dans des pneus selon l'invention des additifs habituellement utilisés dans l'industrie du caoutchouc, tels que le noir de carbone, l'huile résiduaire, le soufre, un accélérateur de vulcanisation, un activateur d'accélérateur, un anti-oxydant et autre additif équivalent.

Les procédés d'élaboration et de vulcanisation de la composition de caoutchouc ainsi obtenue ne sont pas particulièrement limitées. Par exemple, on peut mélanger complètement les éléments entrant dans la composition de caoutchouc dans

un mélangeur, tel qu'un mélangeur à rouleaux, un mélangeur Banbury ou un mélangeur équivalent, et effectuer ensuite une vulcanisation d'une manière classique en utilisant un plateau de vulcanisation, une presse de vulcanisation ou autre moyen analogue.

Les compositions de caoutchouc utilisables dans des pneus selon l'invention sont utilisées de préférence comme caoutchouc de bande de roulement et comme caoutchouc de flanc dans les pneus radiaux, particulièrement dans les pneus radiaux de voiture de tourisme et dans les pneus radiaux pour véhicules lourds, tels que camions et autobus de même que dans des pneus pour motocyclettes, mais ces applications ne constituent pas des limitations à l'invention. Par exemple, ces compositions de caoutchouc peuvent être appliquées non seulement à d'autres parties du pneu, telles que le talon et autres mais également à des pneus pour véhicules de travaux publics, à des pneus pour matériel agricole et à des pneus à carcasse oblique pour véhicules lourds, tels que camions et autobus. En outre, il est évident que les compositions de caoutchouc définies dans les exemples 3 à 5 et 8 décrits dans la suite sont des exemples de réalisation de l'invention.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention mais ils ne constituent pas des limitations de celle-ci.

Dans ces exemples, on a préparé une composition de caoutchouc telle que définie dans le tableau 1 suivant:

<u>TABEAU 1</u>		parties en poids
	Polymère résineux	10
30	Caoutchouc à base de copolymère debutadiène-styrène(1)	90
	Blanc de zinc	3
	Acide stéarique	1,5
	Soufre	2
	Noir de carbone HAF	50
35	Accélérateur de vulcanisation (Nocceler-NS)(2)	0,9

(1) caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène polymérisé en émulsion contenant 23,5% en poids de styrène lié  
(2) sulfèneamide de N-t-butyl-2-benzothiazolé fabriqué par Ohuchi Shinko Kagaku K.K.



EXEMPLES 1 et 2, EXEMPLES comparatifs 1 et 2

On a dissous, dans 200 parties en poids d'eau, 5 parties en poids d'oléate de potassium, auxquelles on a ajouté 100 parties en poids d' $\alpha$ -méthylstyrène. On a ajouté à l'émulsion résultante un activateur contenant 0,1 partie en poids d'éthylènediaminetétraacétate de tétrasodium, 0,02 partie en poids d'heptahydrate de sulfate ferreux et 0,1 partie en poids de diméthylsulfoxyate de sodium et en outre 0,1 partie en poids d'hydropéroxyde de cumène pour effectuer une polymérisation en émulsion à 15°C. Après 30 heures, on a obtenu un homopolymère d' $\alpha$ -méthylstyrène (désigné dans la suite par l'abréviation Pd MS) avec un rendement de 27%. Après avoir éliminé le monomère n'ayant pas réagi par entraînement à la vapeur, on a solidifié l'homopolymère résultant avec un acide, 15 on l'a soumis à une déshydratation centrifuge et on l'a ensuite séché dans un courant d'air. L'homopolymère d' $\alpha$ -méthylstyrène ainsi obtenu avait une température Tg de 180°C mesurée par un calorimètre à exploration différentielle (DSC).

On a effectué la polymérisation de l'acrylonitrile, par le même procédé que celui décrit ci-dessus; la conversion était de 90% au bout de 10 heures. L'homopolymère d'acrylonitrile résultant (désigné dans la suite par l'abréviation PAN) après l'opération de séchage avait une température Tg de 125°C.

On a ensuite préparé une composition de caoutchouc en utilisant l'homopolymère d' $\alpha$ -méthylstyrène et l'homopolymère d'acrylonitrile selon la formule du tableau 1 et on l'a vulcanisée à 145°C pendant 35 minutes. Les propriétés de la composition vulcanisée résultante ont été mesurées pour obtenir les résultats représentés dans le tableau 2 ci-après. A titre de comparaison, on a aussi représenté dans le tableau 2 30 les propriétés de la composition vulcanisée ne contenant pas de polymère résineux (exemple comparatif 1) et de la composition vulcanisée contenant du polystyrène polymérisé en émulsion (désigné dans la suite par l'abréviation PS) 35 dont la température Tg est de 100°C (exemple comparatif 2).

TABLEAU 2

	Exemple 1 comparatif	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 2 comparatif
Propriétés de la composition vulcanisée				
du polymère résineux	-	Pd MS	PAN	PS
T <sub>g</sub> (°C)	-	180	125	100
quantité de polymère résineux (parties en poids)	-	10	10	10
Viscosité Mooney de la composition de caoutchouc ML <sub>1+4</sub> (100°C)	50	65	59	57
Effort à la traction 200%, kg/cm <sup>2</sup>				
25°C	104	170	165	170
70°C	96	155	142	130
100°C	95	148	131	114
120°C	94	144	125	103
Effort à la traction 300%, kg/cm <sup>2</sup>				
25°C	205	275	265	270
70°C	185	237	222	217
100°C	176	218	202	190
120°C	171	207	187	174
Résistance à la traction, kg/cm <sup>2</sup>				
25°C	295	285	290	290
70°C	196	218	208	205
100°C	154	183	175	160
120°C	130	160	149	135
Dureté				
Test de dureté élastique JIS K-6301				
25°C	66	77	74	76
70°C	64	74	71	72
100°C	63	72	69	69
120°C	63	71	69	66

Comme cela ressort des résultats du tableau 2, les compositions de caoutchouc des exemples 1 et 2 contenant chacune le polymère résineux non cristallisable à température Tg élevée améliorent considérablement le module d'élasticité (c'est-à-dire, l'effort à la traction) et la dureté à température ambiante et elles améliorent en outre la dureté, la résistance à la traction et le module d'élasticité à température élevée en comparaison de la composition de caoutchouc de l'exemple comparatif 1 ne contenant pas de polymère résineux.

En outre, il ressort de la comparaison de l'exemple comparatif 2 avec les exemples 1 et 2 que, lorsqu'on utilise le polymère résineux à température Tg de 100°C, la dureté, la résistance à la traction et le module d'élasticité (effort à la traction) à température élevée sont difficilement améliorés.

#### EXEMPLES 3 à 5

Dans cet exemple, on a polymérisé l' $\alpha$ -méthylstyrène et le styrène par le même procédé de polymérisation en émulsion que celui décrit dans l'exemple 1 pour obtenir un copolymère de styrène  $\alpha$ -méthylstyrène (qu'on désignera dans la suite par l'abréviation P( $\alpha$  MS/S)). C'est ainsi qu'on a obtenu un copolymère de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène ayant une température Tg de 114°C avec un taux de transformation de 90% après la copolymérisation à 15°C pendant 10 heures en utilisant 35 parties en poids d' $\alpha$ -méthylstyrène et 65 parties en poids de styrène (exemple 3). En outre, on a obtenu un copolymère de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène ayant une température Tg de 129°C avec un taux de transformation de 60% après la copolymérisation à 15°C pendant 20 heures en utilisant 55 parties en poids d' $\alpha$ -méthylstyrène et 45 parties en poids de styrène (exemple 4). On a aussi obtenu un copolymère de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène ayant une température Tg de 149°C avec un taux de transformation de 40% après la copolymérisation à 15°C pendant 30 heures en utilisant 65 parties en poids d' $\alpha$ -méthylstyrène et 15 parties en poids de styrène (exemple 5).

On a ensuite mélangé un latex de copolymère de styrène /  $\alpha$ -méthylstyrène avec un latex de caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène polymérisé en émulsion contenant 23,5% en poids de styrène lié dans le rapport  
5 de mélange du polymère résineux au caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène représenté dans le tableau 1; on l'a solidifié avec un sel d'acide, déshydraté et séché dans un courant d'air pour former un mélange de caoutchouc. Ce mélange de caoutchouc a été combiné avec d'autres éléments  
10 selon la formule donnant les proportions représentée dans le tableau 1 et il a été ensuite vulcanisé de la même manière que celle décrite dans l'exemple 1. Ensuite, on a mesuré les propriétés de la composition vulcanisée résultante pour obtenir les résultats représentés dans le tableau 3  
15 ci-après.

Comme il ressort de la comparaison des exemples 1 et 3 à 5 avec l'exemple comparatif 2 du tableau 3, la résistance à la traction, le module d'élasticité (effort à la traction) et la dureté à température élevée sont améliorés, quand la température  $T_g$  du copolymère de styrène/  $\alpha$ -méthylstyrène est au moins égale à 110°C. De ce fait, on  
20 remarquera que la température  $T_g$  du polymère résineux ne doit pas être inférieure à 110°C.

Comme il ressort de ce qui précède, les compositions  
25 de caoutchouc ayant une température de transition vitreuse élevée selon l'invention donnent une résistance à la traction et une dureté hautement améliorées à température ambiante ainsi qu'une résistance à la traction, un module d'élasticité (effort à la traction) et une dureté améliorée à températures  
30 élevées.

EXEMPLES 6 et 7, exemples comparatifs 3 et 4

On a produit différentes compositions vulcanisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 en ne changeant que la proportion du polymère résineux  
35 vis-à-vis du caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène dans la formule donnant les proportions du tableau 1 et on a mesuré leurs propriétés pour obtenir les résultats représentés dans le tableau 4 ci-après.

TABLEAU 3

	Exemple 2 comparatif	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 1
Propriétés de la composition vulcanisée nature du polymère résineux	PS	P(d MS/S)	P(d MS/S)	P(d MS/S)	Pd MS
T <sub>g</sub> (°C)	100	114	129	148	180
Quantité de polymère résineux (parties en poids)	10	10	10	10	10
Viscosité Mooney de la composition de caoutchouc, ML <sub>1+4</sub> (100°C)	57	58	60	62	65
Effort à la traction 200%, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	170	172	169	169	170
70°C	130	138	145	150	155
100°C	114	126	133	141	148
120°C	103	113	126	138	144
Effort à la traction 300%, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	270	275	274	273	275
70°C	217	220	220	232	237
100°C	190	200	205	211	218
120°C	174	180	189	203	207
Résistance à la traction, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	290	285	290	287	285
70°C	205	208	210	215	218
100°C	160	165	168	174	183
120°C	135	140	143	150	160
Dureté					
Test de dureté élastique JIS K-6301					
25°C	76	76	77	77	77
70°C	72	73	73	74	74
100°C	69	70	71	72	72
120°C	66	68	69	70	71

TABLEAU 4

	Exemple comparatif 3	Exemple 6	Exemple 1	Exemple 7	Exemple comparatif 4
Propriétés de la composition vulcanisée					
nature du polymère résineux	P α MS 180	P α MS 180	P α MS 180	P α MS 180	P α MS 180
T <sub>g</sub> (°C)					
Quantité de polymère résineux (parties en poids)	0,5	2	10	25	35
Viscosité Mooney de la composition de caoutchouc, ML <sub>1+4</sub> (100°C)	50	53	65	83	96
Effort à la traction 200%, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	108	135	170	208	226
70°C	100	126	155	172	176
100°C	99	123	148	161	147
120°C	97	122	144	145	126
Effort à la traction 300%, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	208	235	275	342	378
70°C	189	212	237	265	279
100°C	180	201	218	241	234
120°C	173	196	207	227	204
Résistance à la traction, kg/cm <sup>2</sup>					
25°C	296	290	285	257	210
70°C	195	205	218	200	172
100°C	153	165	183	176	152
120°C	130	142	160	158	138
Dureté					
Test de dureté élastique JIS K-6301					
25°C	66	69	77	85	90
70°C	64	68	74	75	74
100°C	64	66	72	71	66
120°C	63	65	71	69	63

Comme il ressort de la comparaison des exemples 1, 6 et 7 avec l'exemple comparatif 3, on voit que les avantages de l'invention ne peuvent pas être atteints quand la proportion du polymère résineux est inférieure à 1,0% en poids.

5 D'autre part, on notera dans l'exemple comparatif 4 que, lorsque la proportion du polymère résineux dépasse 30% en poids, la résistance à la traction diminue. De ces constatations, il est évident que la proportion du polymère résineux doit être comprise de préférence entre 1 et 30% en poids.

10 EXEMPLE 8-

On a préparé deux mélanges de caoutchouc (A) et (B) de la même manière que celle décrite dans l'exemple 3 en utilisant un copolymère à base de styrène /  $\alpha$ -méthylstyrène ayant une température Tg de 129°C, qui a été obtenu par  
15 copolymérisation de 55 parties en poids d' $\alpha$ -méthylstyrène et de 45 parties en poids de styrène à 15°C pendant 20 heures de la même manière que celle décrite dans l'exemple 3.

Dans le mélange de caoutchouc (A), la proportion en poids de copolymère de styrène /  $\alpha$ -méthylstyrène par rapport au caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène  
20 polymérisé en émulsion (SBR) contenant 23,5% en poids de styrène lié, était de 15:85. Dans le mélange (B), la proportion en poids de copolymère de styrène /  $\alpha$ -méthylstyrène par rapport au caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène  
25 polymérisé en émulsion (SBR) contenant 35,0% en poids de styrène lié était de 15:85.

On a préparé dix-sept compositions de caoutchouc pour bande de roulement utilisables dans les pneus radiaux pour des voitures de tourisme en utilisant les mélanges de  
30 caoutchouc (A) et (B) selon une formule donnant les proportions représentées dans le tableau 5 ci-après. Dans les exemples comparatifs du tableau 5, on a utilisé une composition de caoutchouc contenant du caoutchouc à base de copolymère de butadiène styrène à haute teneur en styrène, du  
35 caoutchouc à base de copolymère séquencé butadiène-styrène (teneur en styrène lié : 48% en poids), de la résine de styrène, ou une quantité accrue de noir de carbone ou de soufre. Ensuite, on a fabriqué dix-sept pneus radiaux pour

voitures de tourisme ayant une dimension de pneu de 185/70 HR 14 en utilisant les dix-sept compositions de caoutchouc pour bande de roulement mentionnées plus haut comme bande de roulement de pneu.

- 5 On a évalué la dureté, l'allongement maximal à la traction, la résistance à la traction, le module d'accumulation dynamique ( $E'$ ) et la tangente de perte ( $\tan \delta$ ) de la composition de caoutchouc pour bande de roulement et la mania-
- 10 bilité, la stabilité (particulièrement la stabilité au virage), la résistance à l'usure et la résistance au craquelage du pneu pour obtenir les résultats représentés dans le tableau 5.

Les propriétés du pneu ont été évaluées comme suit.

#### Maniabilité

- 15 On a fait rouler le pneu d'essai sur une route en béton, sur laquelle des pylônes étaient placés à intervalles de 50 m, à une vitesse de 120 km/heure sous pression interne et charge standards sur une distance prédéterminée; au cours
- 20 de cet essai on a évalué la maniabilité par la sensibilité du conducteur et on l'a définie par un indice en attribuant au pneu ayant la composition de caoutchouc pour bande de roulement n°10 l'indice 100. Plus la valeur de l'indice est grande, meilleure est la propriété.

#### Stabilité

- 25 On a monté le pneu d'essai sur une voiture et on l'a fait tourner réellement sur un circuit de course sous pression interne et charge standard pendant trois tours pour mesurer un temps moyen par tour à partir duquel on a calculé un indice de stabilité conformément à l'équation suivante:

$$30 \quad \frac{\text{Temps moyen par tour du pneu ayant la composition de caoutchouc pour bande de roulement n°10}}{\text{Temps moyen par tour du pneu d'essai}} \times 100$$

- Plus la valeur d'indice est grande, meilleure est la
- 35 propriété.



Résistance à l'usure

En dehors des pneus utilisés pour les évaluations de la maniabilité et de la stabilité, on a fabriqué un pneu ayant une bande de roulement en deux parties en utilisant la composition de caoutchouc pour bande de roulement n°10 pour une partie et en utilisant chacune des autres compositions de caoutchouc pour bande de roulement à tester pour l'autre partie et on l'a fait ensuite tourner sur une route pavée sur une distance de 50 000 km. Ensuite, on a mesuré les profondeurs des rainures de bande de roulement restantes à partir desquelles on a calculé un indice de résistance d'usure conformément à l'équation suivante:

$$\frac{\text{Profondeur des rainures restantes de la composition de caoutchouc pour bande de roulement à tester}}{\text{Profondeur des rainures restantes de la composition de caoutchouc pour bande de roulement n°10}} \times 100$$

Plus la valeur d'indice est grande, meilleure est la propriété

20 Résistance au craquelage

On a fait tourner le pneu d'essai ayant la même bande de roulement en deux parties que celle utilisée dans l'évaluation de la résistance à l'usure sur une mauvaise route constituée de 70% de route non pavée et de 30% de route pavée sur une distance de 50 000 km. Ensuite, on a observé visuellement l'apparence de la bande de roulement par rapport à celle de la composition de caoutchouc pour bande de roulement n°10 et on l'a évaluée par rapport à trois niveaux 0,  $\Delta$ , et x, où 0 est bon, x est mauvais et  $\Delta$  est légèrement mauvais.

Comme il ressort des données du tableau 5, on peut améliorer de façon importante la maniabilité et la stabilité du pneu sans diminuer la résistance à l'usure et la résistance au craquelage en appliquant la composition de caoutchouc de bande de roulement selon l'invention à une bande de roulement du pneu.

TABLEAU 5a

Composition de caoutchouc pour bande de roulement n°	Exemple								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mélange de caoutchouc (A)	100	70	-	-	-	-	-	-	-
mélange de caoutchouc (B)	-	-	60	40	40	40	40	60	100
SBR polymérisé en émulsion (teneur en styrène lié: 23,5% en poids)	-	20	-	-	20	-	-	40	-
SBR polymérisé en émulsion (teneur en styrène lié: 40% en poids)	-	-	-	-	-	20	-	-	-
caoutchouc à base de copo- lymère séquencé styrène- butadiène (teneur en sty- rène lié:48% en poids)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
caoutchouc naturel	-	-	40	40	40	40	40	-	-
caoutchouc à base de polybutadiène *1	-	10	-	20	-	-	-	-	-
caoutchouc butyle halogéné	-	-	-	-	-	-	20	-	-

\* Formule donnant les proportions (parties en poids)

TABLEAU 5(a) suite

Composition de caoutchouc pour bande de roulement n°	Exemple comparatif						
	10	11	12	13	14	15	16
mélange de caoutchouc (A)	-	-	-	-	-	-	5
mélange de caoutchouc (B)	-	-	-	-	-	-	5
SBR polymérisé en émulsion (teneur en styrène lié: 23,5% en poids)	100	100	100	-	-	100	65
SBR polymérisé en émulsion (teneur en styrène lié: 40% en poids)	-	-	-	100	-	-	-
caoutchouc à base de copoly- mère séquence styrène- butadiène (teneur en styrène lié: 48% en poids)	-	-	-	-	100	-	-
caoutchouc naturel	-	-	-	-	-	-	-
caoutchouc à base de polybutadiène #1	-	-	-	-	-	-	30
caoutchouc butyle halogéné	-	-	-	-	-	-	-

\*Formule donnant les proportions (parties en poids)

TABLEAU 5b

Composition de caoutchouc pour la bande de roulement n°	Exemple								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
noir de carbone N-220	85	87	70	85	75	70	70	75	60
huile aromatique	35	35	25	35	25	25	25	25	15
résine à haute teneur en styrène (JSR 0061)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acide stéarique	1	1	1	1	1	1	1	1	1
antioxydant IPPD *2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
blanc de zinc	3	3	3	3	3	3	3	3	3
accélérateur de vulcanisation DPG *3	0,6	0,5	0,2	0,4	0,2	0,3	0,6	0,4	0,55
accélérateur de vulcanisation MBTS *4	0,6	0,5	0,2	0,5	0,2	0,6	1,3	0,6	0,6
accélérateur de vul- canisation OBS *5	0,2	0,3	1,3	0,7	1,2	0,8	-	0,6	0,25
soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Composition (parties en poids)

TABLEAU 5b(suite)

Composition de caoutchouc pour la bande de roulement n°	Exemple comparatif								
	10	11	12	13	14	15	16	17	
noir de carbone N-220	80	110	65	78	70	70	80	80	
huile aromatique	45	55	35	32	30	30	45	45	
résine à haute teneur en styrène (JSR 0061)	-	-	-	-	-	20	-	-	
acide stéarique	1	1	1	1	1	1	1	1	
antioxydant IPPD *2	1	1	1	1	1	1	1	1	
blanc de zinc	3	3	3	3	3	3	3	3	
accélérateur de vulcanisation DPG *3	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4	0,3	0,6	0,6	
accélérateur de vulca- nisation MBIS *4	1,0	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	1,2	1,2	
accélérateur de vulca- nisation OBS *5	-	0,2	0,5	0,3	0,3	0,7	-	-	
soufre	2,0	1,5	4,0	2,0	1,5	1,5	2,0	2,0	

compositions (parties en poids)

TABLEAU 5c.

Composition de caoutchouc pour la bande de roulement n°	Exemple								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Viscosité Mooney (ML <sub>1+4</sub> , 130°C)	56	57	54	59	56	58	57	59	58
Durété Test de durété élastique JIS K-6301 Température ambiante	69	69	73	70	72	72	70	70	71
Elongation maximale à la traction	470	460	480	470	478	469	467	410	475
Température ambiante(%)									
Résistance à la traction (température ambiante ) (kg/cm <sup>2</sup> )	210	205	204	195	197	194	185	178	200
Durété (100°C)	57	57	64	60	62	61	60	63	61
Elongation maximale à la traction (100°C)	410	403	450	440	450	448	430	390	420
Module dynamique d'accumula- tion E' (kg/cm <sup>2</sup> ) *6	124	121	170	150	165	164	148	167	166
Tangente de perte tang δ *6	0,35	0,34	0,42	0,39	0,41	0,44	0,42	0,43	0,41

TABLEAU 5c (suite)

Composition de caoutchouc pour la bande de roulement n°	Exemple comparatif						
	10	11	12	13	14	15	16
	17						
Viscosité Mooney (ML <sub>1+4</sub> , 130°C)	45	79	53	52	42	59	42
	43						
Dureté Test de dureté élastique JIS K-6301 Température ambiante	58	67	64	62	75	69	59
	69						
Elongation maximale à la traction	490	350	370	470	540	370	485
	487						
Température ambiante (%)							
Résistance à la traction (température ambiante) (kg/cm <sup>2</sup> )	180	152	154	176	190	140	176
	174						
Dureté (100°C)	50	57	55	52	52	53	51
	51						
Elongation maximale à la traction (100°C)	340	240	230	350	480	235	332
	328						
Module dynamique d'accu- mulation E' (kg/cm <sup>2</sup> ) *6	60	118	90	64	65	71	63
	64						
Tangente de perte tang δ *6	0,24	0,45	0,13	0,30	0,45	0,41	0,23
	0,24						

TABLEAU 5d

composition de caoutchouc pour bande de roulement n°	Exemple								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
manlabilité	125	123	160	140	152	150	140	158	154
stabilité (propriétés au virage)	123	121	154	145	148	156	157	152	149
résistance à l'usure	125	127	105	110	108	105	103	104	107
résistance au craquage	0	0	0	0	0	0	0	0	0

\*1: BR-01 fabriqué par JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., Ltd.

\*2 : N-phényl-N'-isopropyl-p-phénylènediamine

\*3 : diphenyl guanidiène

\*4 :Dibenzathiazylidysulfure

\*5 : N-oxydiphénylène-2-benzothiazolesulfèneamide

\*6: Mesuré à 60°C et 50 Hz sous effort statique de 5% ou effort dynamique selon le procédé de traction.



TABLEAU 5d(suite)

Composition de caoutchouc pour bande de roulement n°	Exemple comparatif									
	10	11	12	13	14	15	16	17		
manlabilité	100	117	84	101	102	104	100	100		
stabilité (propriétés au virage)	100	115	76	118	112	102	97	98		
résistance à l'usure	100	43	35	60	40	54	105	104		
résistance au craquage	o	x	x	A	x	x	o	o		

REVENDEICATIONS

1.Composition de caoutchouc utilisable dans des pneus , caractérisée en ce qu'elle comprend 1 à 30% en poids d'un polymère résineux non cristallisable (I) ayant une température de transition vitreuse au moins égale à 110°C  
5 et 70 à 99% en poids d'au moins un caoutchouc (II)choisi parmi le caoutchouc à base de copolymère de butadiène-styrène contenant au plus 60% en poids de styrène lié, le caoutchouc naturel, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant  
10 une configuration 1,2 d'au moins 50%, le caoutchouc butyle halogéné, le caoutchouc butyle et le caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 d'au moins 90%.

2.Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère résineux (I) est au  
15 moins un polymère choisi parmi les homopolymères d' $\alpha$ -méthylstyrène, les copolymères de styrène/ $\alpha$ -méthylstyrène, les homopolymères de styrène substitué sur le noyau, les homopolymères d' $\alpha$ -méthylstyrène substitué sur le noyau, les copolymères de styrène substitué sur noyau-styrène, les copolymères d' $\alpha$ -  
20 méthylstyrène substitué sur le noyau styrène et leurs copolymères contenant un monomère diénique.

3.Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc comprend 1 à 30% en poids dudit polymère résineux non  
25 cristallisable (I), 15 à 99% en poids de caoutchouc de copolymère de butadiène-styrène (II) contenant plus de 30% en poids mais pas plus de 50% en poids de styrène lié, et 0 à 84% en poids d'au moins un caoutchouc choisi parmi les caoutchoucs à base de copolymère de butadiène-styrène contenant au moins  
30 30% en poids de styrène lié, le caoutchouc naturel, les caoutchoucs à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, les caoutchoucs de polybutadiène ayant une configuration 1,2 d'au moins 50%, les caoutchoucs de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 d'au moins 90%, le caoutchouc  
35 butyle halogéné et le caoutchouc butyle.

4. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc comprend 1 à 30% en poids dudit polymère résineux non cristallisable (I), 30 à 99% en poids de caoutchouc à base de copolymère de butadiène styrène (II) contenant 15 à 30% en poids de styrène lié, et 0 à 69% en poids d'au moins un caoutchouc choisi parmi le caoutchouc naturel, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,4 d'au moins 80%, le caoutchouc à base de polybutadiène ayant une configuration 1,2 d'au moins 50%, le caoutchouc butyle halogéné, le caoutchouc butyle et le caoutchouc à base de polyisoprène ayant une configuration cis-1,4 d'au moins 90%.